

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-232202

(43) 公開日 平成4年(1992)8月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 1/02	D	7803-4K		
B 0 1 J 20/02	B	8516-4G		
C 0 1 B 3/00	A	9041-4G		
H 0 1 M 4/26	F	8222-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

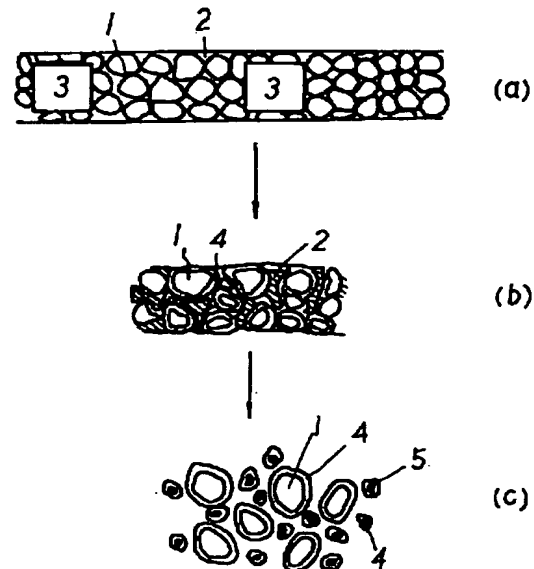
(21) 出願番号	特願平2-408737	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成2年(1990)12月28日	(72) 発明者	梅本 哲正 大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
		(72) 発明者	米田 哲也 大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
		(72) 発明者	見立 武仁 大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 梅田 勝

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 微粉化と雰囲気からの被毒による特性劣化を防ぐために、水素吸蔵合金粒子の表面に熱分解炭素を形成する。

【構成】 水素吸蔵合金粉末と高分子結着剤とを混合してペーストとし、該混合物のペーストを支持体を用いてシート状体加工し、該シート状体を炭化水素類ガスが供給される反応容器内に配置し、該反応容器内を1500℃以下に加熱する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵合金粉末と高分子結着剤とを混合してペーストとし、該混合物のペーストを支持体を用いてシート状体に加工し、該シート状体を炭化水素類のガスが供給される反応容器内に配置し、該反応容器内を1500℃以下に加熱することを特徴とする水素吸蔵合金材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素を可逆的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金を用いる水素吸蔵合金材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 水素吸蔵合金は、水素の貯蔵、水素の吸収・放出に伴う発熱・吸熱を利用した蓄熱、アルカリ二次電池用負極等、様々な用途を有している。しかしながら、水素の吸蔵・放出の繰り返しに伴う微粉化、アルカリ二次電池の負極として用いた場合のアルカリ溶液中での酸化による合金破壊、表面の汚染による水素の吸収・放出能力の低下等、実用化に際しての問題があった。

【0003】 そこで、上記問題を解決するために、水素吸蔵合金に炭素を被覆することが考えられ、その方法として、ショ糖高粘度溶液に漬けた後乾留して黒鉛化する方法（特開昭61-185863）、膨張黒鉛と非晶質カーボンの混合物ペーストを塗布する方法（特開昭63-195960）、水素吸蔵合金粉末の表面に低温熱分解による気相堆積法で炭素体を堆積させる方法（特開昭平1-96301）等が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記水素吸蔵合金に炭素を被覆する方法の中でも低温熱分解による気相堆積法を用いる方法は、熱伝導、電気伝導が良好で微粉化が起こり難く、雰囲気からの被毒による特性劣化を起こさない水素吸蔵合金粉末材料が得られる点で優れている。

【0005】 しかしながら、気相堆積法を用いて表面が炭素体に覆われた水素吸蔵合金粉末材料を製造するには、水素吸蔵合金粉末1つ1つに炭素体が被覆されるようにしなければならず、粉体の取り扱いが難しいために製造が難しい。また、使用できる水素吸蔵合金は、TiNi系、VN系、ZrNi系等の1000℃程度の温度でも気化、融解、溶解または凝集を起こさない組成のものに限られる。

【0006】 そこで本発明は、炭素体に覆われた水素吸蔵合金粉末材料を簡単に製造でき、より広範な組成の水素吸蔵合金に対応できる水素吸蔵合金材料の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の製造方法は、水素吸蔵合金粉末と高分子結着剤とを混合してペーストとし、該混合物のペーストを支持体を用いてシート状体に

2

加工し、該シート状体を炭化水素類のガスが供給される反応容器内に配置し、該反応容器内を1500℃以下に加熱することを特徴とする。シート状体への加工は、例えば金属ネットや金属箔、石英板、セラミック板等を支持体とし、この上にペーストを塗布し、高分子結着剤を重合硬化させて行う。

【0008】 水素吸蔵合金としては、例えばアルカリ二次電池負極とするには、電池の動作温度域で適当な平衡解離圧を有する、LaNi₅、MmNi₅あるいはその合金に他の元素（Al、Co、Mn等）を添加した希土類系合金、TiNi₁、TiNi_{1.2}、Ti_{1.2}Ni₁、TiMn等のチタン系合金、ZrNi_{1.2}等のジルコニウム系合金、V-Ni系合金を用いることができる。

【0009】 高分子結着剤としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の粉末とディスパーション液、またはこれらを含んだシリコン系高分子等を用いることができる。

【0010】 炭化水素類としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環式炭化水素及びそれらの誘導体を用いられ、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、アントラセン、ヘキサメチルベンゼン、1,2-ジプロモエチレン、2-ブチン、プロパン、アセチレン、ビフェニル、ジフェニルアセチレン、シクロヘキサン等が挙げられる。

【0011】 加熱温度は主として水素吸蔵合金の耐熱性から、1500℃以下に設定されるが、炭化水素類の熱分解により水素吸蔵合金の表面に堆積される熱分解炭素の特性上、炭化水素類の熱分解温度は弱冠材料により変わるがおおむね1000℃程度またはそれ以下とするのが良く、このときその濃度は数ミリモルパーセントとするのが良い。そして、熱分解炭素の堆積量は数μm以下とするのが良い。尚、プロパン等の気体炭化水素類は気流として反応管内に導入できるが、ベンゼン等の液体炭化水素を気化する方法としては、アルゴンガスをキャリアガスとするバブラ法が通常であるが、水素吸蔵合金及び出発原料となる有機材料によっては水素とアルゴンの混合ガス又は水素ガスをキャリアガスとするバブラ法、或は蒸発法、昇華法によって行うことができる。

【0012】

【作用】 本発明によれば、まずペーストとすることによって、水素吸蔵合金粉末の1つ1つのまわりを高分子結着剤が覆うと共に次工程のシート状化を容易とする。次に、シート状体とすることによって次工程の熱分解炭素の水素吸蔵合金粉末上への被覆率を高めると共に取り扱いを容易とする。この際、支持体はシート状体の形成を容易にする。

【0013】 そして、炭化水素類のガスが供給される反応容器内にシート状体を配置して加熱すると、高分子結着剤が炭化すると共に炭化水素類のガスが熱分解されて水素吸蔵合金粉末上に熱分解炭素が堆積する。この際、

3

水素吸蔵合金粉末は互いに高分子結着剤に介在されているので、粉末同志の凝集、融着が防がれる。このため、例えば LaNi_5 系のような希土類系水素吸蔵合金粉末を用いて 1000°C 近くまで昇温しても、粉末粒子間の高分子結着剤が炭化すると共に粉末粒子のまわりに炭素被覆されて、融着を起こすことなく熱分解炭素が被覆される。

【0014】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。水素吸蔵合金として $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金粉末（粒径 $4.4\mu\text{m}$ 以下）10重量部、高分子結着剤として1液型RTVシリコンポリマー（信越シリコン社製KE45T）2重量部を混合混練し、合剤ペーストとする。この場合、通常水素吸蔵合金10重量部に体して高分子結着剤は1～4重量部が適量である。これを支持体であるニッケル金網（50メッシュ）上に 10cm^2 当たり 0.8g 塗布する。この塗布量は通常 10cm^2 当たり $0.5\sim 3\text{g}$ 程度までが適量である。これを乾燥し、ポリマーを硬化させて水素吸蔵合金シートを得る。この水素吸蔵合金シートにプロパンを原料として、供給速度 $2.5\text{mol}/\text{時間}$ 、熱分解温度 1000°C として炭素を堆積させた。本実施例では支持体に網を用いたので、炭素の堆積時にシート両面から均一に堆積が行われるので、水素吸蔵合金粉末全体に板状の支持体を用いる場合に比べてより均一に炭素体を被覆できる。

【0015】図1は水素吸蔵合金材料の形成過程を説明する図である。同図中（a）は熱処理前の水素吸蔵合金シートの断面構造を示す。1は水素吸蔵合金粉末、2はシリコンポリマー、3はニッケル金網である。これを 1000°C まで昇温すると、シリコンポリマー2中の有機物は一部気化等してなくなり、一部は炭化する。そしてシリコンポリマー2の占める体積が小さくなって水素吸蔵合金粉末1の周りに空間が生じ、これとともに気相からの熱分解炭素膜4が水素吸蔵合金粉末1を覆い始める。（同図（b））。この際、シリコンポリマー2の炭化物の一部も水素吸蔵合金粉末1の表面を覆う。やがて、同図（c）に示すように、シリコンポリマー2はその有機物が完全に炭化して SiO_2 核5を残し、この SiO_2 核5のまわりに熱分解炭素4が形成され、さらにその中にシリコンポリマー2の炭化物を含む粒子となる。そして、水素吸蔵合金粉末1は互いに融着を起こすことなく、その表面を熱分解炭素4に覆われた粒子状の水素吸蔵合金材料となる。こうして、2種類の粒子が混合した混合体粉末が得られる。

【0016】尚、本実施例ではシートとその周囲を均一

4

に 1000°C となるように加熱したが、例えばシートの加熱温度とその周囲のプロパンガスの加熱温度を変えるというように、熱処理温度に位置的分布を持たせても良い。

【0017】このようにして製造された混合体粉末に対してポリエチレン粉末5重量パーセントを混合し、これを100メッシュのニッケル金網集電体と共に 120°C 、 $400\text{kgf}/\text{cm}^2$ でホットプレスし $\phi 13\text{mm}$ のペレット電極を得た。これを、 25°C 、 7.2MKOH 電解液中で、 Ni 正極を対極として 0.2C で 250mAhg^{-1} 充電し Hg/HgO 参照電極に対して 0.2C で -0.5V まで放電させるサイクル試験を行った。容量-サイクル曲線を図2中曲線（A）に示す。比較のために炭素被覆しない $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 粉末（粒径 $4.4\mu\text{m}$ 以下）を電極製作方法は実施例と同じにして製作、測定した電極の容量-サイクル曲線を図2中曲線（B）に示す。この結果より、本実施例で製造された水素吸蔵合金材料は、サイクル寿命に優れたアルカリ二次電池負極材料となることがわかった。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、微粉化が起こりにくく、熱及び電気伝導性に優れ、雰囲気からの被毒による特性劣化を起こさない水素吸蔵合金材料が得られる。

【0019】そして、熱分解炭素の被覆に際して粉末ではなくシート状体を扱うので取り扱いが容易で、製造が簡単になる。

【0020】さらに、実施例に示したように LaNi_5 系のような希土類系水素吸蔵合金に対しても本発明の製造方法を用いることが可能となり、従来に比べてより広範な水素吸蔵合金に対して熱分解炭素を被覆できるので、水素吸蔵合金の用途の拡大と水素吸蔵合金利用技術の向上を図れる。

【0021】また、本発明の製造方法により得られる水素吸蔵合金材料をアルカリ二次電池負極に用いれば、従来の水素吸蔵合金電極に比べて電極劣化が少なくサイクル特性に優れた水素吸蔵合金電極を作製できる。

【図面の簡単な説明】

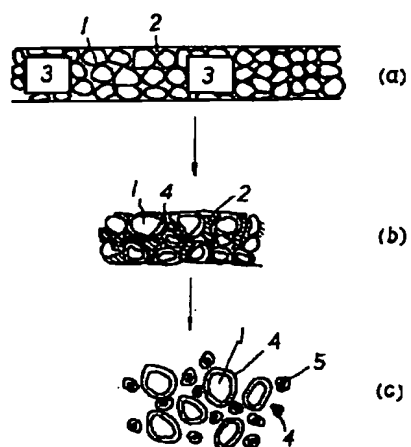
【図1】本発明実施例の水素吸蔵合金材料の形成過程を説明する図である。

【図2】水素吸蔵合金電極の容量-サイクル曲線を示す図である。

【符号の説明】

- 1 水素吸蔵合金粉末
- 2 シリコンポリマー
- 4 熱分解炭素膜

【図1】



【図2】

